

09/914653

PCT/JP00/01567

25.04.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 09 MAY 2000

WIPO

PCT

JP00/01567

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 7月 1日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第187113号

出願人  
Applicant(s):

日本化薬株式会社



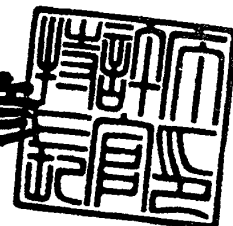
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3017497

【書類名】 特許願

【整理番号】 NKS1810

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F299/06

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都北区志茂 9 3 3 - 5 プラザ赤羽 2 0 3

    【氏名】 森 哲

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 2 - 3 3 6

    【氏名】 松尾 雄一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3 - 3 1 - 9

    【氏名】 小柳 敬夫

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県取手市井野台 4 - 6 - 3 2

    【氏名】 横島 実

【特許出願人】

    【識別番号】 000004086

    【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

    【代表者】 中村 輝夫

    【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010319

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物、レジストインキ組成物及びその硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリオール化合物（a）と分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（b）とポリイソシアネート化合物（c）と分子中に 1 個の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（d）を反応させて得られるウレタンオリゴマー（A）、希釈剤（B）、光重合開始剤（C）及び熱硬化成分（D）を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】ウレタンオリゴマー（A）の酸価が  $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$  である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】レジストインキ用である請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項 5】請求項 4 記載の樹脂組成物の硬化物の層を有するプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板用樹脂組成物として有用なアルカリ水溶液での現像ができる樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細にはフレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料等のレジストインキに有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性（屈曲性）、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線（回路）パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にはんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレ

ジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されていたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板にその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板（FPC）への使用は困難である。

【0003】

前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平 2 - 2 6 9 1 6 6 号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平 6 - 4 1 4 8 5 号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平 2 - 1 7 3 7 4 9 号、特開平 2 - 1 7 3 7 5 0 号、特開平 2 - 1 7 3 7 5 1 号等にみられるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ十分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、活性エネルギー線に対する感光性に優れ、かつ露光及び有機溶剤、水又は希アルカリ水溶液による現像により、今日のプリント回路の高密度化に対応し得る、微細な画像を形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成する、有機溶剤又はアルカリ現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記のような課題を解決するために種々検討した結果、特定のウ

レタンオリゴマー (A) を含有した樹脂組成物を用いることにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明は

(1) ポリオール化合物 (a) と分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) とポリイソシアネート化合物 (c) と分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート化合物 (d) を反応させて得られるウレタンオリゴマー (A)、希釈剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び熱硬化成分 (D) を含有することを特徴とする樹脂組成物、

(2) ウレタンオリゴマー (A) の酸価が  $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$  である。

(1) 記載の樹脂組成物、

(3) レジストインキ用である (1) または (2) に記載の樹脂組成物、

(4) (1) ないし (3) いずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物、

(5) (4) 記載の樹脂組成物の硬化物の層を有するプリント配線板、

に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂組成物は、上記のウレタンオリゴマー (A)、希釈剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び熱硬化物 (D) を含有する混合物である。ここで使用されるウレタンオリゴマー (A) の酸価 ( $\text{mg KOH/g}$ ) は、 $10 \sim 150$  が好ましく、特に好ましくは  $30 \sim 120$  である。

【0007】

本発明で用いるウレタンオリゴマー (A) は、ポリオール化合物 (a) と分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) とポリイソシアネート化合物 (c) と分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) を反応させることにより得られる。具体的には、例えばポリオール化合物 (a) と多塩基酸無水物 (b) を反応させ、カルボキシル基を少なくとも 2 つ含有する末端アルコール化合物 (e) を調製し、次いでこの化合物 (e) にポリイソシアネート化合物 (c) を反応させて得られるカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマー (f) を得、さらにこのカルボキシル基含有末端イソシアネート

ウレタンプレポリマー (f) に分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) を反応せしめることにより得ることができる。

【0008】

ポリオール化合物 (a) としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリシロキサンポリオール、フェノーリックポリオール及び／又は難燃性ポリオール等が挙げられる。

【0009】

アルキルポリオールとしては、例えば 1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0010】

ポリエステルポリオールとしては、例えば縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、ダイマー酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は 100~100,000 が好ましい。ジオール化合物としては、例えば、脂肪族系のジオール化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0011】

付加重合ポリエステルポリオールとしては、例えばポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は 100~100,000 が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は 100~100,000 が好ましい。

【0012】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば PEG (ポリエチレングリコール) 系、PPG (ポリプロピレングリコール) 系、PTG (ポリテトラメチレングリコール) 系ポリオール等が挙げられる。PEG 系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は 100~100,000 が好ましい。PPG 系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は 100~100,000 が好ましい。PTG 系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は 100~100,000 が好ましい。

【0013】

上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノール A のエチレンオキシド付加物又はプロピレンオキシド付加物等が挙げられ、分子量は 100~100,000 が好ましい。

【0014】

その他のポリオールとしては、ヒドロキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステルとそれ以外の (メタ) アクリル酸エステルの共重合物である (メタ) アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノーリックポリオール、分子内にケイ素原子を有するポリシロキサンポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃性ポリオール等が挙げられ、分子量は 100~100,000 が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0015】

分子中に 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (b) としては、例えば無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス (アンヒドロトリメリテート) 等が挙げられ、単独又は 2 種を混合して使用することができる。

## 【0016】

ポリイソシアネート化合物(c)としては、例えば2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

## 【0017】

分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d)としては、例えば、脂肪族系として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【0018】

前記、ポリオール化合物(a)と多塩基酸無水物(b)を反応させて得られるカルボキシル基を少なくとも2つ含有する末端アルコール化合物(e)は、ポリオール化合物(a)の水酸基1当量に対して、多塩基酸無水物(b)の無水物当量で約0.5~0.99当量反応させるのが好ましい。このエステル化反応は公知の方法で行うことができ、エステル化反応の反応温度は約60~150℃、反応時間は約1~10時間が好ましい。又、反応触媒としてトリエチルアミン等のアミン化合物を約0.1~5%添加してもよい。

## 【0019】

次いで、カルボキシル基を少なくとも2つ含有する末端アルコール化合物(e)にポリイソシアネート化合物(c)を反応させプレポリマー(f)を得る。前記末端アルコール化合物(e)の水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基は1.1~2.1当量反応させるのが好ましい。プレポリマー化反応の反応温度は、通常、常温~100℃、好ましくは約50~90℃



である。

#### 【0020】

この様にして得られた末端イソシアネートウレタンポリマー (f) のイソシアネート基 1 当量に対して、分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (d) の水酸基の約 0.9~1.5 当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは約 1.0~1.1 当量である。このアクリレート化反応の反応温度は、通常常温~100℃、好ましくは約 50~90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常 50~2000 ppm のハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。なお、この反応時に有機溶剤類や光重合性モノマー類を加えてもよい。

#### 【0021】

有機溶剤類としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等を挙げることができる。これら有機溶剤類は、1種又は2種以上を加えても良い。

#### 【0022】

光重合性モノマー類としては、例えばカルピトール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。これら反応性単量体類は、1種又は2種以上を加えても良い。

#### 【0023】

本発明の樹脂組成物に含まれる(A)成分の量は、組成物中10～80重量%が好ましく、特に20～70重量%が好ましい。

【0024】

本発明では、希釈剤(B)を使用する。希釈剤(B)としては、例えば前記の有機溶剤類やアルコール性水酸基を有する有機溶剤、例えば、カルピトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等、あるいは、前記の光重合性モノマー類を挙げることができる。本発明の樹脂組成物に含まれる(B)成分の量は、組成物中10～60重量%が好ましく、特に15～50重量%が好ましい。

【0025】

本発明では、光重合開始剤(C)を使用する。光重合開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等が挙げられる。

【0026】

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノ

ールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組合せて使用することができる。

【0027】

光重合開始剤（C）の使用量は、（A）成分、（B）成分及び下記（D）成分の総重量100重量部に対して約0.5～20重量部、好ましくは約2～15重量部となる割合が好ましい。

【0028】

本発明では、熱硬化成分（D）を使用する。これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。熱硬化成分（D）としては、ウレタンオリゴマー（A）と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に制限されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ピキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

【0029】

メラミン化合物としては、例えばメラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合

物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、例えば尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0030】

オキサゾリン化合物としては、例えば2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2,4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0031】

フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0032】

これらの熱硬化成分(D)の中でも特に(A)成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

【0033】

上記熱硬化成分(D)の使用量の好適な範囲は、通常、前記(A)成分中のカルボキシル基1個当り、該熱硬化成分(D)の官能基が0.2~3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から0.6~1.5当量となる割合が好ましい。

【0034】

また、上記熱硬化成分(D)としてポエキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；ト

リメチルアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、等の三級アミン類；m-アミノフェノール、ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

#### 【0035】

本発明では、前記したウレタンオリゴマー（A）、希釈剤（B）、光重合開始剤（C）及び熱硬化成分（D）に、更に必要に応じてエポキシ（メタ）アクリレートやカルボキシル基変性エポキシ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートオリゴマー類、ポリマー類や各種の添加剤等を組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。具体的には、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、これらエポキシ（メタ）アクリレートと無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の多塩基酸無水物の反応物であるカルボキシル基変性エポキシ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートオリゴマー類；（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステル類との共重合物、水溶性モノマーであるN-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリンあるいは（メタ）アクリルアミド等と（メタ）アクリル酸エステル類の共重合物等のポリマー類；各種の添加剤としては、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリンク剤や消泡剤、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤等があげられる。

#### 【0036】

なお、前記のような（D）成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、（A）成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記（D）成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを

混合して用いることが好ましい。

【0037】

本発明の樹脂組成物は、液状で電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0038】

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5～160  $\mu\text{m}$ 程度で、1～60  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0039】

本発明のプリント配線板は、上記の樹脂組成物の硬化物の層を有し、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160  $\mu\text{m}$ の膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を約60～110℃、好ましくは約60～100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を約10～2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで約100～200℃、好ましくは約140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

## 【0040】

上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

## 【0041】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

## 【0042】

## 合成例 1 (ウレタンオリゴマー (A) の合成例)

ポリテトラメチレングリコール (水酸基価；112.2 mg KOH/g、分子量；1000) 1000 g、エチレングリコール 124 g、無水ピロメリット酸 (酸価；1011 mg KOH/g) 437.6 g、トリエチルアミン 10 g 及びカルピトールアセテート 489 g を仕込み、85℃で10時間反応し、分子中に平均4個のカルボキシル基を有する末端アルコール化合物のカルピトールアセテート混合物 (固形分の水酸基価；71.4 mg KOH/g、酸価；142.8 mg KOH/g) を得た。次いで、トリレンジイソシアネート 261 g を仕込み、イソシアネート基濃度が2.29%になるまで、85℃で約15時間反応させた

。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート 122 g、p-メトキシフェノール 1.2 g を仕込み 85℃ で約 10 時間反応させ、イソシアネート濃度が 0.3 % になったところで反応を終了しウレタンオリゴマーのカルビトールアセテート 20 % 希釈品を得た。固形分酸価は、115.2 mg KOH / g であった。

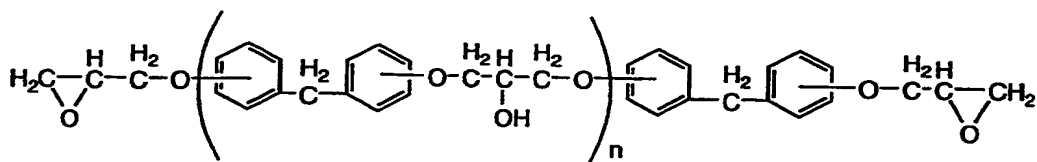
【0043】

合成例 2 (比較例のための樹脂の合成例)

下記式 (1) で表されるビスフェノール F 型エポキシ化合物 (エポキシ当量 950 g / eq、軟化点 85℃、n = 約 6.2) 380 g とエピクロルヒドリン 925 g をジメチルスルホキシド 462.5 g に溶解させた後、攪拌下に 70℃ で 98.5 % NaOH 60.9 g (1.5 モル) を 100 分かけて添加し、次いで 70℃ で 3 時間反応を行った。

【0044】

【化 1】



(1)

【0045】

反応終了後、水 250 g を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン 750 g に溶解させ、更に 30 % NaOH 水溶液 10 部を加え、70℃ で 1 時間反応させた。反応終了後、水 200 g で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 310 g / eq、軟化点 69℃ のエポキシ樹脂を得た。得られ他エポキシ樹脂は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノール F 型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基 6.2 個のうち約 5 個がエポキシ化されたものであった。



このエポキシ樹脂 310 g 及びカルビトールアセテート 206.8 g を仕込み、90℃で攪拌、溶解した。得られた溶液を 60℃まで冷却し、アクリル酸 72 g、メチルヒドロキノン 0.3 g、トリフェニルホスフィン 1.7 g を加え、80℃で加熱溶解し、98℃で 32 時間反応させ、酸価 2.0 mg KOH/g、固形分が 65% であるエポキシアクリレートを得た。次いで、このエポキシアクリレート 590.8 g、無水コハク酸 83.3 g、カルビトールアセテート 44.9 g を仕込み、90℃で 6 時間反応し、固形分酸価が 100 mg KOH/g、固形分が 65% であるカルボキシル基含有樹脂を得た。

【0046】

#### 実施例

##### (樹脂組成物の調製)

前記、合成例 1 又は 2 で得られた樹脂、光重合性モノマー（日本化薬（株）製、KAYARAD DPHA：ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物）、光重合開始剤（チバ・スペリシャリティケミカルズ（株）製、イルガキュアー 907：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、及び日本化薬（株）製、KAYACURE DETXS：2,4-ジエチルチオキサントン）、充填剤（微粉シリカ）、エポキシ硬化促進剤（メラミン）、シリコーン系消泡剤（信越化学工業（株）製、KS-66）を表 1 に示す割合で配合し、三本ロールミルを用いて混練して主剤（配合成分（a-1）又は（a-2））を調製した。一方、表 2 に示す割合で種々のエポキシ樹脂を硬化剤として用いた（配合成分（b-1）～（b-3））。使用に際しては、上記主剤と硬化剤を表 3 に示す組合せで混合してレジストインキ組成物を調製した。

【0047】

表 1

配合成分（重量部）	a-1	a-2
合成例 1 で得た樹脂（固形分 80%）	125	
合成例 2 で得た樹脂（固形分 65%）		154
イルガキュアー 907	10	10

KAYACURE DETX-S	1. 2	1. 2
KAYARAD DPHA	1 6	1 6
微粉シリカ	1 0	1 0
メラミン	1. 2	1. 2
KS-66	1	1
【0048】		

表 2

配合成分 (重量部)		b-1	b-2	b-3
YR-528	* 1	2 0		
ST-5100	* 2		7 0	
YX-4000	* 3		1 0	
DEN-438	* 4			3 7. 5
エピコート 1001	* 5	3 0		

【0049】

注)

- \* 1 YR528 : 東都化成 (株) 製、ゴム変性エポキシ樹脂。
- \* 2 ST-5100 : 東都化成 (株) 製、二塩基酸変性エポキシ樹脂でカルビトールアセテート 30% 希釈品。
- \* 3 YX-4000 : 油化シェルエポキシ (株) 製、ビキシレノールエポキシ樹脂。
- \* 4 DEN-438 : ダウケミカル (株) 製、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂でカルビトールアセテート 20% 希釈品。
- \* 5 エピコート 1001 : 油化シェルエポキシ (株) 製、ビスフェノール A エポキシ樹脂でカルビトールアセテート 25% 希釈品。

【0050】

(試験基板の調製)

下記表 3 に示す各実施例及び比較例のレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板 (イミドフィルムに銅箔を積層したもの) に塗布し、80℃で 20 分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通り

に露光機を用いて  $500\text{ mJ/cm}^2$  の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤又は 1 wt % 炭酸ナトリウム水溶液で現像を行い、さらに  $150^\circ\text{C}$  で 50 分熱硬化して試験基板を作製した。

【0051】

(評価方法)

得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表 3 に示す。評価方法及び評価基準は、次の通りである。

【0052】

(1) 現像性： $80^\circ\text{C}$  で 60 分間塗膜の乾燥を行い、 $30^\circ\text{C}$  の 1 % 炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

(2) はんだ耐熱性：試験基板にロジン系フラックスを塗布して  $260^\circ\text{C}$  の溶融はんだに 10 秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態で判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

(3) 可撓性：試験基板を  $180^\circ\text{C}$  べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0053】

(4) 耐熱劣化性：試験基板を  $125^\circ\text{C}$  で 5 日間放置した後、 $180^\circ\text{C}$  べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

(5) 無電解金メッキ耐性：以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロ

ハン粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・・・・異常無し。

△・・・・・・若干剥離あり。

×・・・・・・剥離なし。

【0054】

#### 無電解金メッキ方法

試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの50V○1/%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。10V○1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V○1%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V○1%水溶液（pH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V○1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクストロレスUP15V○1%とシアン化金カリウム3V○1%の水溶液、pH6）に10分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

【0055】

表 3

No.	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
(a) 成分	a-1	a-1	a-1	a-2	a-2	a-2
(b) 成分	b-1	b-2	b-3	b-1	b-2	b-3
現像性	○	○	○	○	○	○

ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	△	△	×
耐熱劣化性	○	○	○	△	△	×
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○	○	○

【0056】

表3に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、良好なアルカリ現像性を示し、又ハンダ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与える。

【0057】

【発明の効果】

本発明により、硬化物の可撓性やハンダ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリオール化合物（a）と分子中に2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（b）とポリイソシアネート化合物（c）と分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（d）を反応させて得られるウレタンオリゴマー（A）、希釈剤（B）、光重合開始剤（C）及び熱硬化成分（D）を含有することを特徴とする樹脂組成物。

特平 11-187113

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第187113号
受付番号	59900630846
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 7月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 7月 1日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号  
氏 名 日本化薬株式会社